

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-080962

(43)Date of publication of application : 22.03.1994

(51)Int.Cl.

C09K 13/08

(21)Application number : 04-234515

(71)Applicant : CENTRAL GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 02.09.1992

(72)Inventor : MORI ISAMU  
FUJII TADASHI  
KOBAYASHI YOSHIYUKI

## (54) METHOD FOR CLEANING AMMONIUM SILICOFLUORIDE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To enable the safe and effective cleaning of ammonium silicofluoride by bringing a CIF<sub>3</sub> gas or an F<sub>2</sub> gas into contact with a compd. mainly comprising ammonium silicofluoride to react them with each other.

CONSTITUTION: A CIF<sub>3</sub> gas or an F<sub>2</sub> gas is brought into contact with a compd. which mainly comprises ammonium silicofluoride and is generated in plasma cleaning, using a fluoride gas such as NF<sub>3</sub>, of a silicon nitride film deposited on the inside wall, in the pipeline, etc., of an apparatus for producing a silicon nitride film from a raw material such as silane or chlorosilane. The CIF<sub>3</sub> gas or F<sub>2</sub> gas contg. as little metallic impurities as possible is pref., and the gas alone or together with an inert gas such as Ar or N<sub>2</sub> may be introduced into the apparatus. Though the concn. and pressure of the gas are not limited, the pressure ranging from several Torr to normal pressure is pref. in terms of safety and reaction rate.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.04.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2776700

[Date of registration] 01.05.1998

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-80962

(43) 公開日 平成6年(1994)3月22日

(51) Int.Cl.

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 9 K 13/08

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平4-234515

(22) 出願日 平成4年(1992)9月2日

(71) 出願人 000002200

セントラル硝子株式会社

山口県宇部市大字沖宇部5253番地

(72) 発明者 毛利 勇

山口県宇部市大字沖宇部5253番地 セント

ラル硝子株式会社宇部研究所内

(72) 発明者 藤井 正

山口県宇部市大字沖宇部5253番地 セント

ラル硝子株式会社宇部研究所内

(72) 発明者 小林 義幸

山口県宇部市大字沖宇部5253番地 セント

ラル硝子株式会社宇部研究所内

(74) 代理人 弁理士 坂本 栄一

(54) 【発明の名称】 珪フッ化アンモニウムのクリーニング方法

(57) 【要約】

【目的】 薄膜形成装置、配管等に付着、堆積した窒化珪素をNF<sub>3</sub>等でプラズマクリーニングした際、生成する珪フッ化アンモニウムを主成分とする化合物を除去する。

【構成】 該化合物とC<sub>1</sub>F<sub>4</sub>ガスあるいはF<sub>2</sub>ガスとを接触反応させる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 シラン、クロロシラン等を原料として窒化珪素膜を成膜する装置内部、器壁および配管に堆積した窒化珪素膜を $\text{NF}_3$ 等のフッ化物ガスでプラズマクリーニングした際、生成する珪フッ化アンモニウムを主成分とする化合物と $\text{ClF}_3$ ガスあるいは $\text{F}_2$ ガスとを接触反応させることを特徴とする該化合物のクリーニング方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、窒化珪素成膜工程において薄膜形成装置、該装置の治具・部品、配管に堆積した窒化珪素を $\text{NF}_3$ 等のフッ化物ガスでプラズマクリーニングした際、生成する珪フッ化アンモニウムを主成分とする化合物と $\text{ClF}_3$ ガスあるいは $\text{F}_2$ ガスとを接触させて、装置、治具、部品、配管を傷つけることなく除去する該化合物のクリーニング方法に関する。

## 【0002】

【従来技術とその解決しようとする課題】 窒化珪素は、LSI、TFT、電子写真感光体、太陽電池等の製造分野でCVD、スパッタリング等の種々の方法で成膜もしくは堆積されている。これらを製造する装置、該装置の治具・部品、配管にも同様の膜が付着する。この様な部分に付着、堆積した膜がプロセスの繰り返しにより、しだいに厚く堆積すると剥離等の現象が発生し、発塵等の要因となる。そのため、これらを回避するために、随時クリーニングしなければならない。

【0003】 そのため、現在、この様な化合物の付着物、堆積物は、人力による掻き出し、拭き取り、サンドブラスト、酸アルカリによる湿式洗浄等の方法で除去されている。また、フッ化物ガスによるクリーニングも実施されるが、窒化珪素は安定な化合物でありフッ化物ガスによるエッチング速度は比較的小さい。

【0004】 そのため特に、 $\text{NF}_3$ 等のフッ化物ガスあるいは $\text{N}_2$ で希釈したガスでプラズマクリーニングが実施される。しかし、プラズマクリーニングした際、珪フッ化アンモニウムを主成分とする化合物が生成する。この化合物の生成を放置しておくとも真空ポンプ等の排気装置を損傷する。従ってこの化合物を随時除去しなければならない。

【0005】 しかし、クリーニング頻度を多くすると、同時に装置の稼働率が低下する。この様な理由から効率のよいクリーニング方法が求められていた。また、反応装置等を開放することなく、安全かつ簡便なクリーニング法が望まれている。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らはかかる問題点に鑑み、鋭意検討した結果、 $\text{NF}_3$ 等のフッ化物ガスでプラズマクリーニングした際、生成する珪フッ化アンモニウムを主成分とする化合物を $\text{ClF}_3$ ガスあるいは

$\text{F}_2$ ガスとを使用して、当該化合物と接触反応させることにより装置を開放することなく容易に除去できることを見出した。

【0007】 すなわち本発明は、シラン、クロロシラン等を原料として窒化珪素膜を成膜する装置内部、器壁および配管に堆積した窒化珪素膜を $\text{NF}_3$ 等のフッ化物ガスでプラズマクリーニングした際、生成する珪フッ化アンモニウムを主成分とする化合物と $\text{ClF}_3$ ガスあるいは $\text{F}_2$ ガスとを接触反応させることを特徴とする該化合物のクリーニング方法を提供するものである。

【0008】 本発明において、窒化珪素を成膜したあとの装置、該装置の治具・部品、配管に堆積した該化合物を $\text{NF}_3$ 等のフッ化物ガスあるいは $\text{N}_2$ で希釈したガスでプラズマクリーニングするが、このとき、白色（もしくは黄白色）の粉体が堆積する。この粉末は、X線回折の結果、珪フッ化アンモニウム〔 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 〕を主成分とする化合物であった。原因としては、窒化珪素〔 $\text{SiN}_x(\text{H})$ 〕膜は水素を含有しておりプラズマで活性化させた $\text{NF}_3$ 等のフッ化物ガスとにより生成したものである。

【0009】 本発明において、クリーニングする方法としては、堆積した窒化珪素膜を $\text{NF}_3$ 等のフッ化物ガスでプラズマクリーニングした後、生成する珪フッ化アンモニウムを主成分とする化合物と $\text{ClF}_3$ ガスあるいは $\text{F}_2$ ガスとを反応させるが、 $\text{ClF}_3$ ガス、 $\text{F}_2$ ガスの濃度、圧力、希釈ガスの種類を問わず除去できる。

【0010】 本発明において使用する $\text{ClF}_3$ ガスあるいは $\text{F}_2$ ガスは、金属不純物ができるだけ少ないものが好ましく、ガスの濃度、圧力は問わないが、 $\text{ClF}_3$ ガスあるいは $\text{F}_2$ ガスのみを装置内に導入してもよく、 $\text{Ar}$ 、 $\text{N}_2$ 等の不活性ガスを混合してクリーニングガスとして使用してもよい。安全性、反応速度の問題から好ましくは、圧力数 $\text{torr}$ ～常圧が好ましい。また、 $\text{ClF}_3$ ガス、 $\text{F}_2$ ガスの反応性から常温以上の温度でクリーニングすることができるが、最適には $80\sim 200^\circ\text{C}$ の範囲が好ましい。 $80^\circ\text{C}$ 以下ではクリーニングする時間が長くなり好ましくなく、 $200^\circ\text{C}$ 以上では、装置材質との腐食を生じたり、経済的にも不利である。

【0011】 上述したような方法により、比較的簡単に薄膜形成装置、該装置の治具・部品、配管等の付着物、堆積物をクリーニング処理できる。

## 【0012】

【実施例】 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はかかる実施例により限定されるものではない。

## 【0013】 比較例1

コールドウォール型プラズマCVD装置にて、 $\text{SiH}_4$ と $\text{NH}_3$ を原料ガスとして窒化珪素膜を成膜し、成膜終了後、 $\text{NF}_3$ （ $100\text{vol}\%$ 、 $1\text{Torr}$ 、 $350^\circ\text{C}$ ）を反応器内部に導入し、反応器壁に付着堆積した窒

化珪素膜をプラズマクリーニングした。反応器内部のクリーニング終了後、排気系配管を解体し、内部を観察したところ、白色（もしくは黄白色）の粉体が堆積していた。この粉体をX線回折分析したところ珪フッ化アンモニウム〔 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 〕を主成分とする化合物であった。

#### 【0014】比較例2、3

比較例1で得た珪フッ化アンモニウムを主成分とする黄白色の粉体を熱重量分析装置を用いて $\text{ClF}_3$ （100 vol%, 760 Torr, 25℃）で暴露したところ、粉体の重量は、約90wt%に減少し白色に変化した。また、この粉体をX線回折分析したところ珪フッ化アンモニウムであった。このことから珪フッ化アンモニウム以外に含まれる微量の化合物は、常温でも $\text{ClF}_3$ と反応し、ガス化できる。

【0015】また、同様の実験を $\text{F}_2$ ガスを用いて行ったところ、 $\text{ClF}_3$ の場合と同様の結果を得た。

#### 比較例4

比較例2、3で得た珪フッ化アンモニウムを示差熱分析、熱重量分析（昇温速度：5℃/min、 $\text{N}_2$ 雰囲気）を行った。その結果、約200℃から吸熱と共に急

\*激に重量が減少した。

#### 【0016】実施例1、2

比較例2、3で得た粉体を熱重量分析装置を用いて $\text{ClF}_3$ （100 vol%, 760 Torr, 昇温速度：5℃/min）、 $\text{F}_2$ （100 vol%, 760 Torr, 昇温速度：5℃/min）で暴露したところ、どちらも105℃で急激な重量の減少が起こった。

#### 【0017】実施例3

比較例1で得た粉体（100mg）を熱重量分析装置を用いて、各温度（25℃、40℃、60℃、80℃）における $\text{ClF}_3$ （100 vol%, 35 Torr）による反応除去を行った。その結果を図1に示した。

#### 【0018】実施例4～14

プラズマCVDにて、 $\text{SiH}_4$ と $\text{NH}_3$ を原料ガスとして窒化珪素を製造した装置内部を、プラズマで $\text{NF}_3$ を活性化させて反応器内部に付着した窒化珪素を反応除去した。その後プラズマの生成を止め $\text{ClF}_3$ を表1の条件で反応器内部および配管中に流通させた。その結果を表1に示した。

#### 【0019】

#### 【表1】

実施例	$\text{ClF}_3$ 濃度 (%)	$\text{ClF}_3$ 流量 (SLM)	圧力 (Torr)	配管温度 (℃)	時間 (hr)	粉体の有無
4	100	1	1	150	0.5	無
5	100	1	1	100	0.5	無
6	100	1	1	80	1	無
7	100	1	1	60	3	無
8	100	1	1	60	2	有
9	100	1	1	40	4	無
10	100	1	1	40	3	有
11	100	1	1	25	5	有
12	100	1	1	25	10	有
13	100	1	500	25	5	有
14	100	1	500	25	10	無

#### 【0020】実施例15～25

プラズマCVDにて、 $\text{SiH}_4$ と $\text{NH}_3$ を原料ガスとして窒化珪素を製造した装置内部を、プラズマで $\text{NF}_3$ を活性化させて反応器内部に付着した窒化珪素を反応除去した。その後プラズマの生成を止め $\text{F}_2$ を表2の条件で

反応器内部および配管中に流通させた。その結果を表2に示した。

#### 【0021】

#### 【表2】

実施例	F <sub>2</sub> 濃度 (%)	F <sub>2</sub> 流量 (SLM)	圧力 (Torr)	配管温度 (℃)	時間 (Hr)	粉体の有無
15	100	1	1	150	0.5	無
16	100	1	1	100	0.5	無
17	100	1	1	80	1	無
18	100	1	1	60	3	無
19	100	1	1	60	2	有
20	100	1	1	40	4	無
21	100	1	1	40	3	有
22	100	1	1	25	5	有
23	100	1	1	25	10	有
24	100	1	500	25	5	有
25	100	1	500	25	10	無

## 【0022】

【発明の効果】本発明のクリーニング方法は、窒化珪素をNF<sub>3</sub>等のフッ化物ガスでプラズマクリーニングした後、生成する珪フッ化アンモニウムを主成分とする化合物をClF<sub>3</sub>ガスあるいはF<sub>2</sub>ガスで接触反応させることにより、薄膜形成装置、治具、部品、配管等に付着、

堆積した該化合物を装置の開放を行うことなく、安全かつ効率的に除去クリーニングを可能にするものである。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】珪フッ化アンモニウムを主成分とする化合物をClF<sub>3</sub>ガスで暴露したときの重量減少の経時変化を示す。

【図1】

